

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-39837  
(P2001-39837A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル*(参考)
A 6 1 K 7/075		A 6 1 K 7/075	
7/00		7/00	J
7/06		7/06	
7/50		7/50	
C 0 8 F 220/04		C 0 8 F 220/04	
審査請求 有 請求項の数26 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-191926(P2000-191926)	(71)出願人	391023932 ロレアル L O R E A L フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22)出願日	平成12年6月26日(2000.6.26)	(72)発明者	クロード ドュビエフ フランス国 78150 ル シェネ, リュ エドモン ロスタン 9
(31)優先権主張番号	9 9 0 8 1 7 1	(72)発明者	セルジュ レスル フランス国 95390 サンープリ, リュ デュ マレシャル ジョフル 38
(32)優先日	平成11年6月25日(1999.6.25)	(74)代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆 (外1名)
(33)優先権主張国	フランス (F R)		

(54)【発明の名称】 両性ポリマーと固定／コンディショニングポリマーを含有する化粧品組成物及びその用途

(57)【要約】

【課題】 固定及び／又はコンディショニングポリマーによる有利な化粧品特性を保持しながら、毛髪を長く垂れた感じにする等の不具合を解消した化粧品組成物を提供する。

【解決手段】 化粧品的に許容可能な媒体中に、少なくとも1つの固定及び／又はコンディショニングポリマーと、少なくとも1つの8～30の炭素原子を有する脂肪鎖を持つ1～20モル%の少なくとも1つの(メタ)アクリレート型又は(メタ)アクリルアミド型モノマーを有する少なくとも1つの両性ポリマーを含有せしめる。

## 【特許請求の範囲】

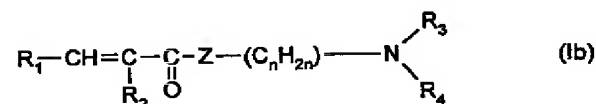
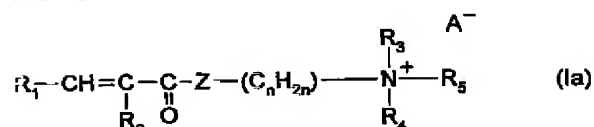
【請求項1】 化粧品的に許容可能な媒体中に、少なくとも1つの固定及び／又はコンディショニングポリマーと、少なくとも1つの脂肪鎖を持つ1～20モル%の少なくとも1種の(メタ)アクリレート型又は(メタ)アクリルアミド型モノマーを有する少なくとも1つの両性ポリマーを含有し、前記脂肪鎖が8～30の炭素原子を有することを特徴とする化粧品組成物。

【請求項2】 前記両性ポリマーが、モノマーの全モル数に対して、1.5～15モル%、好ましくは1.5～6モル%の、脂肪鎖を持つモノマーを有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記両性ポリマーが、

1) 次の式(I a)又は(I b)：

【化1】



[上式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状で1～30の炭素原子を有するアルキル基を表し、ZはNH基又は酸素原子を表し、nは2～5の整数であり、 $A^-$  は有機又は無機酸から誘導されるアニオンである]の少なくとも1種のモノマー；

2) 次の式(II)：

【化2】



[上式中、 $R_6$  及び  $R_7$  は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表す]の少なくとも1種のモノマー；及び

3) 次の式(III)：

【化3】



[上式中、 $R_6$  及び  $R_7$  は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、Xは酸素又は窒素原子を示し、 $R_8$  は直鎖状又は分枝状で1～30の炭素原子を有するアルキル基を示す]の少なくとも1種のモノマー；で、式(I a)、(I b)又は(III)のモノマーの少なくとも1つが、8～30の炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪鎖を含有するものを共重合させることにより得られるものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 前記式(I a)及び(I b)のモノマーが：

- ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、
- ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドで、第4級化されていてもよいモノマー、からなる群から選択されることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 式(I a)のモノマーが、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択されることを特徴とする請求項3又は4に記載の組成物。

【請求項6】 式(II)のモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項3ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】 式(III)のモノマーが、 $C_{12}-C_{22}$ 、特に $C_{16}-C_{18}$  アルキルアクリレート又はメタクリレートからなる群から選択されることを特徴とする請求項3ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

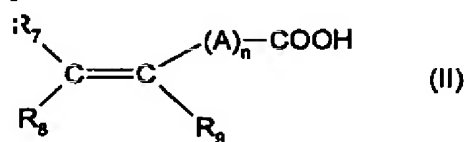
【請求項8】 前記両性ポリマーが、アクリル酸／アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド／メタクリル酸ステアリのコポリマーから選択されることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】 前記両性ポリマーが、組成物の全重量に対して0.05～10重量%の量で組成物中に使用されることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】 固定ポリマーが、

— 次の式：

【化4】



[上式中、nは0～10の整数、Aはメチレン基で、不飽和基の炭素原子又は近接するメチレン基に、nが1より大きい場合、酸素又は硫黄等のヘテロ原子を介して結合していても良いものを表し、 $R_7$  は水素原子あるいはフェニル又はベンジル基を表し、 $R_8$  は水素原子あるいはカルボキシルもしくは低級アルキル基を表し、 $R_9$  は水素原子あるいは低級アルキル基、 $-CH_2-COOH$  基、あるいはフェニルもしくはベンジル基を表す]の不飽和モノ又はジカルボン酸モノマーから誘導されたカ

ルボキシル単位を含むポリマー；

－ ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸単位等のスルホン酸から誘導された単位を含有するポリマー；から選択されるアニオン性ポリマーであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 アニオン性ポリマーが、

－ アクリル酸／アクリル酸エチル／N-tert-ブチルアクリルアミドのターポリマー等のアクリル酸コポリマー；

－ 酢酸ビニル／tert-ブチル安息香酸ビニル／クロトン酸のターポリマー及びクロトン酸／酢酸ビニル／ネオドデカン酸ビニルのターポリマー等のクロトン酸から誘導されるコポリマー；

－ モノエステル化マレイン酸無水物／メチルビニルエーテルコポリマー等の、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハライド、フェニルビニル誘導体、アクリル酸とそのエステルと、イタコン酸、フマル酸及びマレイン酸又は無水物から誘導されたコポリマー；

－ メタクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマー；

－ メタクリル酸とアクリル酸エチルのコポリマー；

－ 酢酸ビニル／クロトン酸のコポリマー；

－ 酢酸ビニル／クロトン酸／ポリエチレングリコールのターポリマー、から選択されることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 固定及び／又はコンディショニングポリマーが、

a) 窒素上にアルキル基が置換されたアクリルアミド又はメタクリルアミドから選択される少なくとも1種のモノマー、

b) 一又は複数の反応性カルボキシル基を含む少なくとも1種の酸性モノマー、及び

c) アクリル酸及びメタクリル酸の第1級、第2級、第3級及び第4級アミン置換基を持つエステル等の少なくとも1種の塩基性モノマー及び硫酸ジメチル又はジエチルでのメタクリル酸ジメチルアミノエチルの第4級化生成物、から誘導される単位を含むポリマーから選択される両性ポリマーであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】 固定及び／又はコンディショニングポリマーが、

－ ポリアルキルオキサゾリン類；

－ 酢酸ビニルホモポリマー；

－ アクリル酸エステルと酢酸ビニルのコポリマー；

－ エチレンと酢酸ビニルのコポリマー；

－ 酢酸ビニルとマレイン酸エステルのコポリマー；

－ 無水マレイン酸とポリエチレンのコポリマー；

－ アクリル酸アルキルのホモポリマーとメタクリル酸アルキルのホモポリマー；

－ アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルのコポ

リマー等のアクリル酸エステルのコポリマー；

－ ブタジエン及び(メタ)アクリル酸アルキル等から選択される非イオン性モノマーとアクリロニトリルのコポリマー；及び

－ アクリル酸アルキルとウレタンのコポリマー；から選択される非イオン性ポリマーであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 固定及び／又はコンディショニングポリマーが、ポリマー主鎖の一部を形成するか、主鎖に直接結合する側方置換基により担持されていてもよい第1級、第2級、第3級及び／又は第4級アミン基を含む単位を含むカチオン性ポリマーから選択されることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 前記カチオン性ポリマーが、第4級セルロースエーテル誘導体、カチオン性シクロポリマー、カチオン性多糖類、ビニルピロリドンとビニルイミダゾールの第4級ポリマー及びその混合物から選択されることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 前記シクロポリマーが、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドのホモポリマー及びジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーから選択されることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 前記第4級セルロースエーテル誘導体が、トリメチルアンモニウム基で置換されたエポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースから選択されることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項18】 前記カチオン性多糖類が、2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩で変性したグアーガムから選択されることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項19】 固定及び／又はコンディショニングポリマーが、組成物の全重量に対して0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項1ないし18のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項20】 アニオン性、非イオン性及び両性界面活性剤及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤をさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし19のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項21】 界面活性剤が、組成物の全重量に対して0.1～60重量%、好ましくは3～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%の濃度で存在していることを特徴とする請求項20に記載の組成物。

【請求項22】 シャンプー、毛髪コンディショナー、パーマメントウエーブ処理、毛髪ストレート化、毛髪染色又は脱色用の組成物、パーマメントウエーブ又は毛髪ストレート化施術の2つの工程の間に適用されるすすがれる組成物、皮膚用クレンジング組成物の形態で提供さ

れることを特徴とする請求項1ないし21のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項23】 請求項1ないし22のいずれか1項に記載の組成物からなる、ケラチン物質の洗浄又は手入れ用製品。

【請求項24】 請求項1ないし22のいずれか1項に記載の組成物をケラチン物質に適用し、場合によっては続いて水でのすすぎ操作を行うことからなることを特徴とする毛髪等のケラチン物質のトリートメント方法。

【請求項25】 固定及び／又はコンディショニングポリマーを含有する化粧品組成物における、又は該組成物の製造における、請求項1ないし8の何れか1項に記載の脂肪鎖両性ポリマーの使用。

【請求項26】 固定及び／又はコンディショニングポリマーを含有する組成物における、該ポリマーの固定及び／又はコンディショニング効果を増大させるための、少なくとも1つの脂肪鎖を有し、該脂肪鎖が8～30の炭素原子を有する(メタ)アクリラート又は(メタ)アクリルアミド型の少なくとも1種のモノマーを含む両性ポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧品的に許容可能な媒体中に、少なくとも1つの固定及び／又はコンディショニングポリマーと、少なくとも1つの脂肪鎖を持つ1～20モル%の少なくとも1つの(メタ)アクリラート型又は(メタ)アクリルアミド型モノマーを有する少なくとも1つの両性ポリマーを含有し、前記脂肪鎖が8～30の炭素原子を有する新規な化粧品組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】大気中の成分の作用又は機械的又は化学的処理、例えば、染色、脱色及び／又はパーマメントウェーブ処理の作用により、様々な程度に敏感化された(すなわち、ダメージを受け及び／又は脆くなった)毛髪は、しばしば、もつれをほぐしたりスタイリングを行うことが困難で、ソフト感に欠けることはよく知られている。

【0003】毛髪等のケラチン物質を洗浄又は手入れする組成物において、毛髪のもつれをほぐれ易くし、毛髪にソフト感としなやかさを付与するために、コンディショニング剤、特にカチオン性ポリマー又はシリコーンを使用することが既に推奨されている。しかしながら、上述したような美容的利点には、残念なことに、乾燥した毛髪では、望ましくないと考えられるある種の美容的影響、すなわち毛髪を長く垂れた感じ(lank)にするという影響(毛髪の軽さの欠如)及び滑らかさの欠如(毛髪の根本から先端までが不均質)が伴う。

【0004】さらに、この目的のためにコンディショニング又は固定ポリマーを使用すると、様々な欠点が生じる。毛髪に対するその高い親和性のため、これらのポリ

マーのなかには、繰り返し使用するうちに多くの量が付着するようになり、望ましくない影響、例えば不快感、重い感じ(charged feel)をもたらす、毛髪がごわつき、繊維間が付着してスタイリングにも影響を及ぼしてしまっていた。これらの欠点は、生き生きとした感じやボリュームが不足した細い毛髪の場合により顕著になっていた。要するに、固定及び／又はコンディショニングポリマーを含有する現在の化粧品組成物は、完全には満足できるものではないことが分かった。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】しかして、本出願人は、固定及び／又はコンディショニングポリマーに脂肪鎖を含有する両性ポリマーを組合せることで、これらの欠点を克服できることを見いだした。よって、この問題に関して鋭意研究を行ったところ、本出願人は、特定の固定及び／又はコンディショニングポリマーをベースとした組成物、特に毛髪用組成物に、特定の両性ポリマーを導入することにより、固定及び／又はコンディショニングポリマーをベースとした組成物に伴う他の有利な化粧品特性を保持しながら、このような組成物の使用に一般的に伴う問題、すなわち特に、毛髪を重さの増加と毛髪の滑らかさとソフト感の欠如を、制限するか除去しさえすることができると見いだした。

【0006】この組合せにより、いずれかの成分を単独で使用して得られる特性と比較して、顕著に良好な化粧品特性がもたらされる。さらに、特に泡立て剤(バブルバス)又はシャワーゲルの形態で皮膚に適用された場合、本発明の組成物は皮膚の柔軟性を改善する。

【0007】よって、本発明においては、化粧品的に許容可能な媒体中に、少なくとも1つの固定及び／又はコンディショニングポリマーと、少なくとも1つの脂肪鎖を有し、該脂肪鎖が8～30の炭素原子を有する(メタ)アクリラート又は(メタ)アクリルアミド型の少なくとも1種のモノマーを1～20モル%含有する少なくとも1つの両性ポリマーとを含有してなる、新規の化粧品用組成物が提案される。

【0008】本発明の他の主題は、少なくとも1つの固定及び／又はコンディショニングポリマーを含有する化粧品組成物における、又は該組成物の製造における、少なくとも1つの脂肪鎖を有し、該脂肪鎖が8～30の炭素原子を有する(メタ)アクリラート又は(メタ)アクリルアミド型の少なくとも1種のモノマーを1～20モル%含む少なくとも1つの両性ポリマーの使用に関する。本発明の主題は、また、少なくとも1つの固定及び／又はコンディショニングポリマーを含有する組成物における、該ポリマーの固定及び／又はコンディショニング効果を増大させるための、少なくとも1つの脂肪鎖を有し、該脂肪鎖が8～30の炭素原子を有する(メタ)アクリラート又は(メタ)アクリルアミド型の少なくとも1種

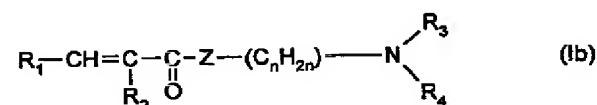
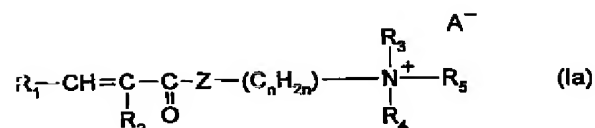
のモノマーを1～20モル%含む少なくとも1つの両性ポリマーの使用にある。

【0009】本発明の様々な主題を以下に詳細に提供する。本発明において使用される化合物の意味と定義の全ては本発明の全ての主題に対して有効である。本発明の両性ポリマーは、モノマーの全モル数に対して1～20モル%、好ましくは1.5～15モル%、さらに好ましくは1.5～6モル%の脂肪鎖含有モノマーを含有する。

【0010】本発明の両性ポリマーは、

1) 次の式(I a)又は(I b)：

【化5】



[上式中、 $R_1$  及び $R_2$  は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  及び $R_5$  は同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状で1～30の炭素原子を有するアルキル基を表し、ZはNH基又は酸素原子を表し、nは2～5の整数であり、 $A^-$  は塩化物又は臭化物等のハロゲン化物又はメトスルフェートアニオン等の、有機又は無機酸から誘導されるアニオンである]の少なくとも1つのモノマー；

2) 次の式(II)：

【化6】



[上式中、 $R_6$  及び $R_7$  は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表す]の少なくとも1つのモノマー；及び

3) 次の式(III)：

【化7】



[上式中、 $R_6$  及び $R_7$  は同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、Xは酸素又は窒素原子を示し、 $R_8$  は直鎖状又は分枝状で1～30の炭素原子を有するアルキル基を示す]の少なくとも1つのモノマー；で、式(I a)、(I b)又は(III)のモノマーの少なくとも1つが、8～30の炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪鎖を含有するもの、を共重合させることにより得ることができる。

【0011】好ましくは、本発明の式(I a)及び(I b)のモノマーは、好ましくは：

— ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルア

ミノエチルアクリレート、

— ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、

— ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、

— ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドからなる群から選択され、これらモノマーは例えば $C_1$ - $C_4$  アルキルハライド又は $C_1$ - $C_4$  ジアルキルスルフェートで第4級化されていてもよい。

【0012】特に、式(I a)のモノマーは、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択される。本発明の式(II)のモノマーは、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸からなる群から選択される。式(III)のモノマーは、特にアクリル酸である。本発明の式(III)のモノマーは、好ましくは $C_{12}$ - $C_{22}$ 、特に $C_{16}$ - $C_{18}$  アルキルアクリレート又はメタクリレートからなる群から選択される。

【0013】本発明の両性ポリマーを構成するモノマーは、好ましくは既に中和及び／又は第4級化されている。カチオン電荷／アニオン電荷の数量比は、好ましくは約1に等しい。

【0014】本発明の両性ポリマーの重量平均分子量は、500～50000000、好ましくは10000～5000000の間で変わり得る。本発明のポリマーは、他のモノマー、例えば非イオン性モノマー、特に $C_1$ - $C_4$  アルキルアクリレート又はメタクリレートをさらに含有してもよい。

【0015】本発明の両性ポリマーは、例えば国際公開第9844012号に記載されている。本発明において特に好ましい両性ポリマーは、アクリル酸／アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド／メタクリル酸ステアリのコポリマーから選択される。両性ポリマーとは、組成物の全重量に対して0.05～10重量%の量で一般に使用される。この量は、好ましくは組成物の全重量に対して0.1～5重量%である。

【0016】固定ポリマーは、その機能がヘアスタイルの形を一時的に固定することである任意のポリマーを意味するものと理解される。本出願において、コンディショニングポリマーとは、その機能が毛髪の化粧品特性、特にソフト感、もつれのほぐれ易さ、感触及び静電気を改善することである任意のポリマーを意味するものと理解される。

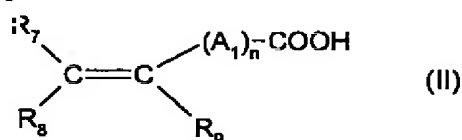
【0017】本発明において、それ自体知られている任意の固定及び／又はコンディショニングポリマーを使用することができる。特にアニオン性、カチオン性、両性及び非イオン性ポリマー及びその混合物から選択される固定及び／又はコンディショニングポリマーを使用する

ことができる。コンディショニングポリマーは、好ましくはカチオン性及び両性ポリマー及びその混合物から選択される。

【0018】固定及び／又はコンディショニングポリマーは、溶解化した形態又はラテックス(ポリマーの固体粒子の水性ディスパーション)の形態で使用するができる。一般に使用されるアニオン性皮膜形成ポリマーは、カルボン酸、スルホン酸又はリン酸から誘導された基を含むポリマーであり、約500～5000000の分子量を有する。

【0019】1) カルボン酸基は、不飽和のモノ-又はジカルボン酸モノマー、例えば次の式：

【化8】



[上式中、nは0～10の整数、A<sub>1</sub>はメチレン基で、不飽和基の炭素原子又は近接するメチレン基に、nが1より大きい場合、酸素又は硫黄等のヘテロ原子を介して結合していても良いものを示し、R<sub>7</sub>は水素原子あるいはフェニル又はベンジル基を表し、R<sub>8</sub>は水素原子あるいはカルボキシルもしくは低級アルキル基を表し、R<sub>9</sub>は水素原子あるいは低級アルキル基、-CH<sub>2</sub>-COOH基、あるいはフェニルもしくはベンジル基を表す]に対応するものから提供される。

【0020】上記の式において、低級アルキル基は好ましくは1～4の炭素原子を有する基、特にメチル及びエチルを表す。

【0021】本発明において好ましいカルボン酸基を持つアニオン性皮膜形成ポリマーは、

A) アクリル酸又はメタクリル酸又はその塩のホモ-又はコポリマー、特にアライド・コロイド社からベルシコル(VERSIKOL)E又はK、そしてBASF社からウルトラホールド(ULTRAHOLD)なる名称で販売されている製品。ハーキュレス(HERCULES)社からレテン(RETEN)421、423又は425の名称でそのナトリウム塩の形で販売されているアクリル酸とアクリルアミドのコポリマー、ポリヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩。

【0022】B) ポリエチレングリコールのようなポリアルキレングリコールにグラフトしていても良く、架橋していても良い、エチレン、スチレン、ビニルエステル、アクリル酸又はメタクリル酸エステルのようなモノエチレンモノマーとのアクリル又はメタクリル酸のコポリマー。このようなポリマーは仏国特許第1222944号及び独出国願第2330956号に特に記載されており、この種のコポリマーはその鎖中にN-アルキル化及び／又はヒドロキシアルキル化されていても良いアクリルアミド単位を含んでおり、特にルクセンブルグ特許

出願第75370号及び同第75371号に記載されるか、アメリカンシアナミド(AMERICAN CYANAMID)社によりクアドロマー(QUADRIMER)なる名称で提供されている。アクリル酸とメタクリル酸C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルのコポリマー及びビニルピロリドン、アクリル酸及びメタクリル酸C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、例えばラウリルのターポリマー、例えばISP社からアクリリドン(ACRYLIDONE)LMの名称で販売されているものとメタクリル酸／アクリル酸エチル／アクリル酸tert-ブチルのターポリマー、例えばBASF社からルビマー(LUVIMER)100Pなる名称で販売されている製品を挙げることができる。

【0023】C) クロトン酸から誘導されたコポリマー、例えばその鎖中に酢酸又はプロピオン酸ビニル単位を含み、例えば、少なくとも5個の炭素原子を持つもののような長炭化水素鎖を持つ直鎖状又は分枝状飽和カルボン酸のビニルエーテル又はビニルエステル、メタリル又はアリルエステルのような他のモノマーを必要に応じて含むもので、これらのポリマーは場合によってはグラフト及び架橋され、あるいはα-又はβ-環状カルボン酸のビニル、アリル又はメタリルエステルである。このようなポリマーは、とりわけ、仏国特許第1222944号；同第1580545号；同第2265782号；同第2265781号；同第1564110号及び同第2439798号に記載されている。この部類に入る商業的製品はナショナルスターチ社から販売されているレジン28-29-30、26-13-14及び28-13-10である。

【0024】D) 次のものから選択されるC<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>モノ不飽和カルボン酸又は無水物から誘導されるコポリマー：

— (i)一又は複数のイタコン酸、フマル酸又はマレイン酸又は無水物及び(ii)ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハライド、フェニルビニル誘導体、アクリル酸とそのエステルから選択される少なくとも1種のモノマーを含有するコポリマーで、これらのコポリマーの無水官能基は場合によってはモノエステル化又はモノアミド化されているもの。このようなポリマーは特に米国特許第2047398号；同第2723248号；同第2102113号；英国特許第839805号に記載され、特にISP社からガントレッズ(GANTREZ)AZ又はESなる名称で販売されているものである。

【0025】— (i)一又は複数のマレイン酸、シトラコン酸又はイタコン酸無水物及び(ii)任意に一又は複数のアクリルアミド、メタクリルアミド、α-オレフィン、アクリル酸又はメタクリル酸エステル、アクリル酸又はメタクリル酸又はビニルピロリドン基をその鎖中に含んでいても良いアリル又はメタリルエステルから選択される一又は複数のモノマーを含有するコポリマーで、これらのコポリマーの無水官能基はモノエステル化又はモノアミド化されていてもよいもの。これらのポリマー

は、例えば仏国特許第2350384号及び同第2357241号に本出願人により開示されている。

E) カルボキシラート基を含むポリアクリルアミド。

【0026】スルホン酸基を含有するポリマーは、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアクリルアミドアルキルスルホン酸単位を含むポリマーである。これらのポリマーは、次のものから特に選択することができる。

— 約1000～100000の分子量を有するポリビニルスルホン酸の塩並びにアクリルアミド又はその誘導体、ビニルエーテル及びビニルピロリドン並びにアクリル又はメタクリル酸とそのエステルのような不飽和モノマーとのコポリマー；

— ポリスチレンスルホン酸の塩で、ナショナルスターチ社からフレキサン(Flexan)500及びフレキサン130の名称でそれぞれ販売されている約50000及び約100000の分子量を持つナトリウム塩。これらの化合物は仏国特許第2198719号に記載されている。

— ポリアクリルアミドスルホン酸の塩で、米国特許第4128631号に記載されているもの、特にヘンケル社からコスメディアポリマー(COSMEDIA POLYMER)HSP1180なる名称で販売されているポリアクリルアミドエチルプロパンスルホン酸。

【0027】本発明において、アニオン性皮膜形成剤は、好ましくはアクリル酸コポリマー、例えばBASF社からウルトラホールドストロング(ULTRAHOLD STRONG)なる名称で販売されているアクリル酸／アクリル酸エチル／N-tert-ブチルアクリルアミドのターポリマー、クロトン酸から誘導されたコポリマー、例えば酢酸ビニル／tert-ブチル安息香酸ビニル／クロトン酸のターポリマー及びクロトン酸／酢酸ビニル／ネオドデカン酸ビニルのターポリマーで、ナショナルスターチ社からレジン28-29-30の名称で販売されているもの、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハライド、フェニルビニル誘導体、アクリル酸とそのエステルと共に、イタコン酸、フマル酸及びマレイン酸又は無水物から誘導されたポリマー、例えばISP社からガントレッズES425の名称で販売されているモノエステル化マレイン酸無水物／メチルビニルエーテルコポリマー、メタクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマーで、ロームファーマ(ROHM PHARMA)社からユードラギット(EUDRAGIT)Lの名称で販売されているメタクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマー、BASF社からルビマー(LUVIMER)MAEX又はMAEなる名称で販売されているメタクリル酸とアクリル酸エチルのコポリマー及びBASF社から

ルビセット(LUVISET)CA66なる名称で販売されている酢酸ビニル／クロトン酸のコポリマー及びBASF社からアリストフレックス(ARISTOFLEX)Aの名称で販売されているポリエチレングリコールでグラフトしたクロトン酸／酢酸ビニルのコポリマーから選択される。

【0028】最も好ましいアニオン性皮膜形成ポリマーは、ISP社からガントレッズES425の名称で販売されているモノエステル化マレイン酸無水物／メチルビニルエーテルのコポリマー、BASF社からウルトラホールドストロングなる名称で販売されているアクリル酸／アクリル酸エチル／N-tert-ブチルアクリルアミドのターポリマー、ローム・ファーマ社からユードラギット(EUDRAGIT)Lの名称で販売されているメタクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマー、ナショナルスターチ社からレジン28-29-30の名称で販売されているクロトン酸／酢酸ビニル／ネオドデカン酸ビニルのターポリマー及び酢酸ビニル／tert-ブチル安息香酸ビニル／クロトン酸のターポリマー、BASF社からルビマーMAEX又はMAEなる名称で販売されているメタクリル酸とアクリル酸エチルのコポリマー、ISP社からアクリリドンLMの名称で販売されているビニルピロリドン／アクリル酸／メタクリル酸ラウリルのターポリマーから選択されるものである。

【0029】さらに一般的には、本発明の目的のために、「カチオン性ポリマー」という表現は、カチオン基及び／又はカチオン基にイオン化され得る基を含有する任意のポリマーを示す。

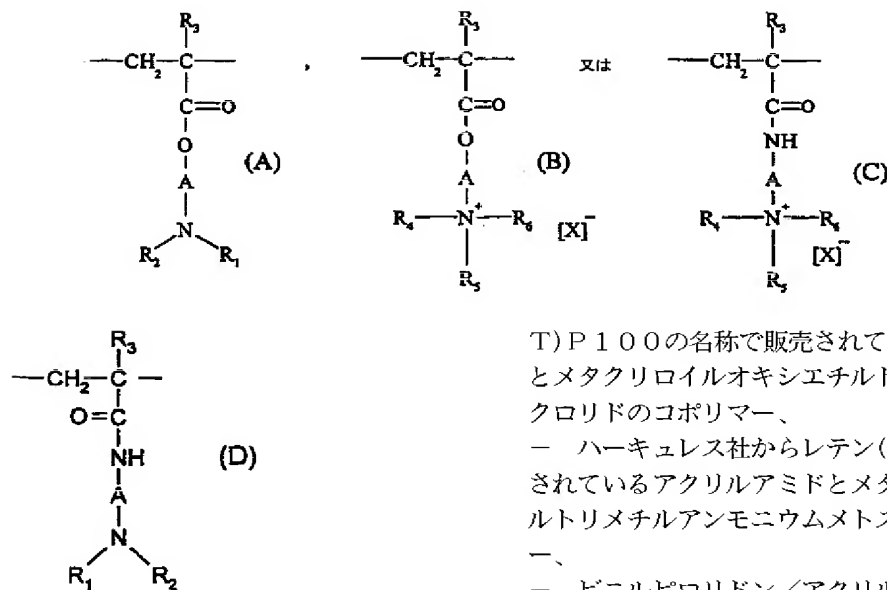
【0030】好ましいカチオン性ポリマーは、主ポリマー鎖の一部を形成するか、又はそこに直接結合した側方置換基により担持され得る、第1級、第2級、第3級及び／又は第4級アミン基を有する単位を含有するものから選択される。使用されるカチオン性ポリマーは、一般的に約500～ $5 \times 10^6$ 、好ましくは約 $10^3 \sim 3 \times 10^6$ の数平均分子量を有する。

【0031】カチオン性ポリマーとしては、第4級ポリアンモニウム、ポリアミノアミド及びポリアミン型のポリマーを特に挙げることができる。これらは、公知の生成物である。本発明で使用可能な、第4級ポリアンモニウム、ポリアミノアミド及びポリアミン型のポリマーとしては、特に、仏国特許第2505348号及び同第2542997号に記載されているものを挙げることができる。これらのポリマーの中でも、次のものを挙げることができる：

【0032】(1) 次の式：

【化9】





〔上式中、 $R_3$  は、同一でも異なってもよく、水素原子又は $\text{CH}_3$  基を示し、 $A$ は、同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状で、1～6の炭素原子、好ましくは2又は3の炭素原子のアルキル基、又は1～4の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を示し、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、同一でも異なってもよく、1～18の炭素原子を有するアルキル基又はベンジル基、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基を示し、 $R_1$  及び $R_2$  は、同一でも異なってもよく、水素又は1～6の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表し、 $X$ は無機又は有機酸から誘導されたアニオン、例えばメトスルファートアニオン又はハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物を示す〕の単位の少なくとも1つを有する、アクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミドから誘導されたホモポリマー又はコポリマー。

【0033】ファミリー(1)のこれらのコポリマーは、更に、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、窒素が低級( $\text{C}_1 - \text{C}_4$ )アルキルで置換されたアクリルアミドとメタクリルアミド、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステル、ビニルカクタム、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、ビニルエステルのファミリーから選択されるモノマーから誘導される一又は複数の単位を含んでもよい。

【0034】しかして、ファミリー(1)のこれらのコポリマーとしては、

- 硫酸ジメチル又はジメチルハライドで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドのコポリマー、例えばハーキュレス社からハーコフロック(HERCOFLOC)の名称で販売されているもの、
- 例えば欧州特許出願公開第080976号に記載され、チバガイギー社からビナクアット(BINAQUA

T)P100の名称で販売されている、アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー、

— ハーキュレス社からレテン(RETEN)なる名称で販売されているアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルファートのコポリマー、

— ビニルピロリドン/アクリル酸又はメタクリル酸ジアルキルアミノアルキルのコポリマーで第4級化等されていてよいもの、例えばISP社から「ガフクアット(GAFQUAT)」なる名称で販売されている製品、例えば「ガフクアット734」又は「ガフクアット755」、あるいは「コポリマー845、958及び937」と呼ばれている製品。これらのポリマーは仏国特許第2077143号及び同第2393573号に詳細に記載されている、

— メタクリル酸ジメチルアミノエチル/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンのターポリマー、例えばISP社からガフィックス(GAFFIX)VC713なる名称で販売されている製品、

— 特にISP社からスタイルゼ(STYLEZE)CC10なる名称で市販されているビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピルジメチルアミンのコポリマー、

— 及びISP社から「ガフクアットHS100」の名称で販売されている製品のような、第4級化ビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー、が挙げられる。

【0035】(2) 仏国特許第1492597号に記載された第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、特にユニオンカーバイド社から「JR」(JR400、JR125、JR30M)又は「LR」(LR400、LR30M)なる名称で市販されているポリマー。これらのポリマーはまたCTFA辞典においてトリメチルアンモニウム基により置換されたエポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロース第4級アンモニウムとして定義されている。

【0036】(3) 第4級アンモニウム水溶性モノマーがグラフトしたセルロース誘導体又はセルロースコポリマーのようなカチオン性セルロース誘導体で、米国特許第4131576号に特に記載されているもの、例えば、特にメタクリロイルエチルトリメチルアンモニウ

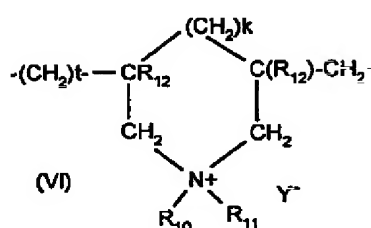


ム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウム塩がグラフトしたヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアリキルセルロース。この定義に対応する商業的な製品は特にナショナルスターチ社から「セルクアット(Celquat) L 200」及び「セルクアット H 100」なる名称で販売されている製品である。

【0037】(4) より詳細には米国特許第3589578号及び同第4031307号に記載されたカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を含むグアーガム。2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩(例えば塩化物)で変性されたグアーガムが例えば使用される。このような製品は、特にメイホール(MEYHALL)社からジャガー(JAGUAR)C13S、ジャガーC15、ジャガーC17又はジャガーC162なる名称で市販されている。

【0038】(5) 酸素、硫黄又は窒素原子あるいは芳香環又は複素環が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝状鎖を有する二価のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基と、ピペラジニル単位からなるポリマー、並びにこれらのポリマーの酸化及び／又は第4級化生成物。このようなポリマーは、特に、仏国特許第2162025号及び同第2280361号に記載されている。

【0039】(6) 特に、酸化合物とポリアミンの重縮合により調製される水溶性ポリアミノアミド類；これらのポリアミノアミド類は、エピハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和の二無水物、二不飽和誘導体、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム(bisazetidiniu m)、ビスハロアシルジアミン、アルキルビスハライド等、もしくは、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、アルキルビスハライド、エピハロヒドリン、ジエポキシド又は二不飽和誘導体に対して反応する二官能化合物の反応の結果生じたオリゴマーで架橋され得；架橋剤は、ポリアミノアミドの1アミン基当たり0.025~0.35モルの範囲の割合で使用され；これらのポリアミノアミド類は、アルキル化されるか、それらが一又は複数の第3級アミン官能基を



[上式中、 $k$ 及び $m$ は0又は1であり、 $k+m$ の合計は1であり； $R_{1\ 2}$ は、水素原子又はメチル基を示し； $R_{1\ 0}$ 及び $R_{1\ 1}$ は、互いに独立して、1～22の炭素原子を有するアルキル基、アルキル基が好ましくは1～5の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、又は低級

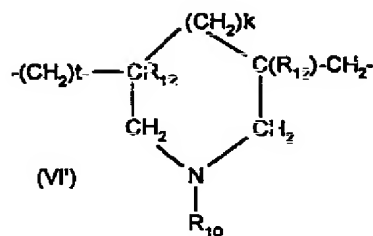
含む場合には第4級化され得る。このようなポリマーは、特に仏国特許第252840号及び同第2368508号に記載されている。

【0040】(7) ポリカルボン酸とポリアルキレンポリアミンを縮合させ、続いて二官能剤でアルキル化して得られるポリアミノアミド誘導体。例えば、アルキル基が1~4の炭素原子を含み、好ましくはメチル、エチル又はプロピルを示す、アジピン酸-ジアルキルアミノヒドロキシアリルジアルキレントリアミンのポリマーを挙げることができる。このようなポリマーは、特に仏国特許第1583363号に記載されている。これらの誘導体として、特にサンド(Sandoz)社から「カルタレチン(Cartaretine)F、F4又はF8」の名称で販売されている、アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル/ジエレントリアミンのポリマーを挙げることができる。

【0041】(8) 3～8の炭素原子を有する、飽和した脂肪族のジカルボン酸及びジグリコール酸から選択されるジカルボン酸と、少なくとも1つの第2級アミン基と2つの第1級アミン基を含有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は、0.8:1～1.4:1であり；そこで得られるポリアミノアミドは、ポリアミノアミドの第2級アミンに対して、0.5:1～1.8:1のモル比のエピクロロヒドリンと反応させたものである。このようなポリマーは、特に米国特許第3227615号及び同第2961347号に記載されている。このタイプのポリマーは、特に、ハーキュレス(Hercules)社から「ハーコセット(Hercosett) 57」の名称で、あるいはアジピン酸／エポキシプロピル／ジエチルトリアミンのコポリマーの場合は、ハーキュレス社から「デルセット(Delsette) 101」又は「PD 17Q」の名称で市販されている。

【0042】(9) アルキルジアリルアミン又はジア  
ルキルジアリルアンモニウムのシクロホモポリマー、例え  
ば、次の式(VI)又は(VI'):

【化10】

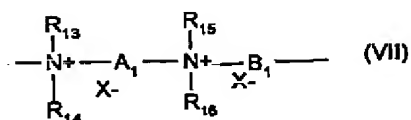


(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アミドアルキル基を示すか、又はR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は、それが結合している窒素原子と共同して、複素環基、例えばピペリジニル又はモルホリニルを示してもよく；Y<sup>-</sup>は、アニオン、例えば臭化物、塩化物、アセタート、ボラート、シトラート、タートラート、ビス

ルファート、二亜硫酸塩、スルファート又はホスファートである]に相当する単位を、鎖の主な構成要素として含むホモポリマー又はコポリマー。これらのポリマーは、特に、仏国特許第2080759号、及びその追加特許証第2190406号に記載されている。好ましくは、 $R_{10}$ と $R_{11}$ は互いに独立して、1~4の炭素原子を有するアルキル基を示す。上述したポリマーとしては、より詳細にはカルゴン(Calgon)社から「メルクアット(Merquat)100」の名称で販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー(及びその低重量平均分子量のホモログ)、及び「メルクアット550」の名称で市販されているジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げることができる。

【0043】(10) 次の式(VII)：

【化11】



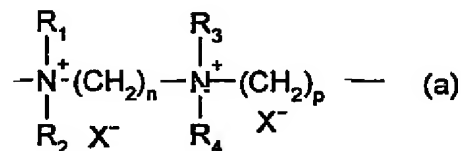
{上式中、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 及び $R_{16}$ は同一でも異なってもよく、1~20の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族(arylaliphatic)基、もしくは低級ヒドロキシアルキル脂肪族基を示すか、又は $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 及び $R_{16}$ は、共同して又は別々に、それらが結合する窒素原子と共に、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有していてもよい複素環を形成するか、又は $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 及び $R_{16}$ は、 $R_{17}$ がアルキレンで、Dが第4級アンモニウム基である、 $-CO-O-R_{17}-D$ 又は $-CO-NH-R_{17}-D$ 基又はニトリル、エステル、アシル、アミド基で置換される、直鎖状又は分枝状の $C_1-C_6$ アルキル基を示し； $A_1$ 及び $B_1$ は、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子、又は一又は複数の芳香環が主鎖に挿入、又は連結して含有されていてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2~20の炭素原子を有するポリメチレン基を表し、 $X^-$ は、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンを示し； $A_1$ 、 $R_{13}$ 及び $R_{15}$ は、それらが結合する2つの窒素原子と共にピペラジン環を形成可能で； $A_1$ が直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基を示す場合は、 $B_1$ は更に $(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n$ -基を示し、ここでDは：  
a)式： $-O-Z-O-$ のグリコール残基[該式中、Zは、直鎖状又は分枝状の炭化水素基、又は次の式：

$-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$   
 $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$   
 (上式中、 $x$ 及び $y$ は、定まった一つの重合度を表す1~4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1~4の任意の数値を示す)の一つに相当する基を示す]；  
 b)ビス二級ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体；  
 c)式： $-NH-Y-NH-$ のビス二級ジアミン残基[上式中、Yは、次の式：  
 $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$   
 で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素基を示す]；  
 d)式： $-NH-CO-NH-$ のウレイレン(ureylene)基；  
 を示す}に相当する繰り返し単位を含有する第4級アンモニウムポリマー。好ましくは、 $X^-$ はアニオン、例えば塩化物又は臭化物である。

【0044】これらのポリマーは、一般的に1000~100000の数平均分子量を有する。この種のポリマーは、特に、仏国特許第2320330号、同第2270846号、同第2316271号、同第2336434号及び同第2413907号、及び米国特許第2273780号、同第2375853号、同第2388614号、同第2454547号、同第3206462号、同第2261002号、同第2271378号、同第3874870号、同第4001432号、同第3929990号、同第3966904号、同第4005193号、同第4025617号、同第4025627号、同第4025653号、同第4026945号、及び同第4027020号に記載されている。

【0045】更に詳細には、次の式：

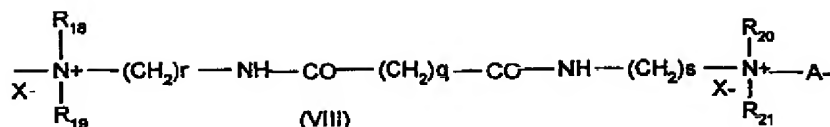
【化12】



[上式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は同一でも異なってもよく、約1~4の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基を示し、 $n$ 及び $p$ は約2~20の範囲の整数であり、 $X^-$ は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである]に相当する繰り返し単位からなるポリマーを使用することができる。特に好ましい式(a)の化合物は、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ がメチル基を表し、 $n=3$ 、 $p=6$ 及び $X=Cl$ で、INCI命名法(CTFA)によればヘキサジメトリンクロリドと呼ばれるものである。

【0046】(11) 次の式(VIII)：

【化13】



〔上式中、 $\text{R}_{18}$ 、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 及び $\text{R}_{21}$ は同一でも異なってもよく、水素原子、又はメチル、エチル、プロピル、 $\beta$ -ヒドロキシエチル、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 基を表し、 $p$ は0に等しいか、又は1～6の整数であり、但し、 $\text{R}_{18}$ 、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 及び $\text{R}_{21}$ は同時には水素原子を示さず、 $r$ 及び $s$ は、同一でも異なってもよく、1～6の整数であり、 $q$ は0、又は1～34の整数であり、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示し、 $\text{A}$ は二ハロゲン化物の基、あるいは好ましくは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を示す〕の単位からなる第4級ポリアンモニウムポリマー。このような化合物は、特に欧州特許公開第122324号に記載されている。このような製品としては、例えば、ミラノール(Miranol)社から販売されている「ミラポール(Mirapol)A15」、「ミラポールAD1」、「ミラポールAZ1」及び「ミラポール175」を挙げることができる。

【0047】(12) 第4級ビニルピロリドン及びビニルイミダゾールポリマー、例えば、BASF社からルビクアット(Luviquat)FC905、FC550及びFC370の名称で市販されている製品。

(13) CTF A辞典で「ポリエチレングリコール(15)獣脂ポリアミン」なる名称で呼ばれている、ヘンケル(Henkel)社から販売されているポリクアット(Polyquart)Hのようなポリアミン類。

【0048】(14) メタクリロイルオキシ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキル)トリ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキル)アンモニウム塩の架橋したポリマー、例えば、塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルが単独重合し、又は塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドとが共重合し、単独重合又は共重合に続いて、オレフィン性不飽和を含む化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得られるポリマー。より詳細には、鉱物性油に50重量%の前記ポリマーを含む分散液の形態での、アクリルアミド/メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋コポリマー(重量比:20/80)を使用することができる。この分散液は、アライドコロイズ(Allied Colloids)社から「サルケア(Salcare)(登録商標)SC92」の名称で市販されている。また、鉱物性油又は液状エステル中に約50重量%のホモポリマーを含むメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋ホモポリマーを使用することもできる。これらの分散液は、アライドコロイズ社から「サルケア(登録商標)SC95」及び「サルケア(登録商標)

SC96」の名称で市販されている。

【0049】本発明で使用可能な他のカチオン性ポリマーは、カチオン性タンパク質又はカチオン性タンパク質の加水分解物、ポリアルキレンイミン類、特に、ポリエチレンイミン類、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を有するポリマー、ポリアミン類とエピクロロヒドリンの縮合物、第4級ポリウレレン類及びキチン誘導体である。

【0050】本発明で使用可能な全カチオン性ポリマーのなかでも、第4級セルロースエーテル誘導体、例えばユニオンカーバイド社から「JR400」の名称で販売されている製品、シクロコポリマー、特にカルゴン社から「メルクアット100」、「メルクアット550」及び「メルクアットS」の名称で販売されているジメチル-ジアルリルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのポリマー又はコポリマー、カチオン性多糖類、例えばメイホール社により「ジャガーC13S」の名称で市販されている2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドにより変性されたグアーガム及びISP社からスタイルゼCC10なる名称で特に市販されているビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピルジメチルアミンのコポリマーを使用することが好ましい。

【0051】本発明において使用することができる皮膜形成両性ポリマーは、 $\text{B}$ が少なくとも1つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導される単位を表し、 $\text{C}$ が一又は複数のカルボン酸又はスルホン酸基を含む酸性モノマーから誘導される単位を表すか、あるいは $\text{B}$ と $\text{C}$ がカルボキシベタイン又はスルホベタインの両性イオン性モノマーから誘導される基を表す $\text{B}$ 及び $\text{C}$ 単位がポリマー鎖中に統計的に分布したポリマーから選択することができる； $\text{B}$ と $\text{C}$ はまたアミン基の少なくとも1つが炭化水素基を介して結合したカルボン酸基又はスルホン酸基を担持する第1級、第2級、第3級又は第4級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を表すか、あるいは $\text{B}$ と $\text{C}$ がカルボン酸基の1つが一又は複数の第1級又は第2級アミン基を含むポリアミンと反応させられた $\alpha$ 、 $\beta$ -ジカルボン酸エチレン単位を持つポリマー鎖の一部を形成する。

【0052】特に好適である上記の定義に相当する両性皮膜形成ポリマーは、次のポリマーから選択される：

1) より特定的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸のようなカルボン酸基を担持するビニル化合物から誘導されたモノマーと、より特定的にはアクリル酸及びメタクリル酸ジアルキルアミノアルキル、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及びアクリルアミドのような少なくとも1つの塩基性

原子を含む置換ビニル化合物から誘導された塩基性モノマーの共重合から得られるポリマー。このような化合物は米国特許第3836537号に記載されている。

【0053】2) a) 窒素上にアルキル基が置換されたアクリルアミド又はメタクリルアミドから選択される少なくとも1種のモノマー、

b) 一又は複数の反応性カルボン酸基を含む少なくとも1種の酸性コモノマー、及び

c) 例えばアクリル及びメタクリル酸の第1級、第2級、第3級及び第4級アミン置換基とのエステルのような少なくとも1種の塩基性コモノマー及びメタクリル酸ジメチルアミノエチルの硫酸ジメチル又はジエチルでの第4級化生成物、から誘導される単位を含むポリマー。

【0054】本発明において最も特に好ましいN-置換アクリルアミド又はメタクリルアミドは、アルキル基が2～12の炭素原子を含む群で、より詳細にはN-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド並びに対応するメタクリルアミドである。

【0055】酸性コモノマーは、より詳細には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸並びにマレイン酸又はフマル酸無水物又は酸の1～4の炭素原子を有するアルキルモノエステルから選択される。好適な塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル、N-tert-ブチルアミノエチルのメタクリレートである。

【0056】特に使用されるものは、そのCTFA名(第4版、1991年)がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えばナショナルスターチ社からアンホマー(AMPHOMER)又はロボクリル(LOVOCRYL) 47なる名称で販売されている製品である。

【0057】(3) 一般式:

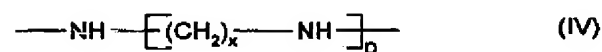
【化14】



[上式中、 $\text{R}_{10}$ は、飽和ジカルボン酸、エチレン性不飽和を有するモノ-又は脂肪族ジカルボン酸、これらの酸の1～6の炭素原子を有する低級アルカノールのエステルから誘導された二価の基又はビス第1級又はビス第2級アミンとの上記酸のいずれかの付加から誘導される基を表し、またZはビス第1級、モノ-又はビス第2級ポリアルキレン-ポリアミンの基を示し、好ましくは、

a) 60～100モル%の割合の、次の基:

【化15】

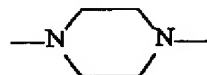


[上式中、 $x=2$ 及び $p=2$ 又は3、あるいは $x=3$ 及

び $p=2$ で、この基はジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン又はジプロピレントリアミンから誘導されるもの;

b) 0～40モル%の割合の、上記の基(IV) {ここで、 $x=2$ 及び $p=1$ で、エチレンジアミンから誘導されたものあるいはピペラジン:

【化16】



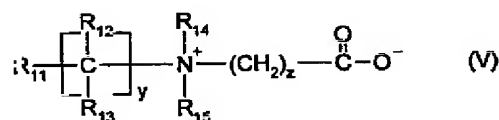
から誘導された基である}

c) 0～20モル%の割合の、ヘキサメチレンジアミンから誘導された基 $\text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{NH} \text{---}$ で、これらのポリアミノアミンは、エビハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、ビス不飽和誘導体から選択された二官能性架橋剤を添加することにより、ポリアミノアミドの1アミン基当たり0.025～0.35モルの架橋剤によって架橋され、アクリル酸、クロロ酢酸又はアルカンスルホン又はその塩によってアルキル化されたもの]のポリアミノアミドから誘導された部分的又は完全にアルキル化及び架橋されたポリアミノアミド。

【0058】不飽和カルボン酸は、好ましくは6～10の炭素原子を有する酸、例えばアジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸及び2,4,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、アクリル、メタクリル及びイタコン酸のようなエチレン性二重結合を持つ酸から選択される。アルキル化に使用されるアルカンスルホンは、好ましくはプロパン又はブタンスルホンで、アルキル化剤の塩は好ましくはナトリウム又はカリウム塩である。

【0059】(4) 次の式:

【化17】



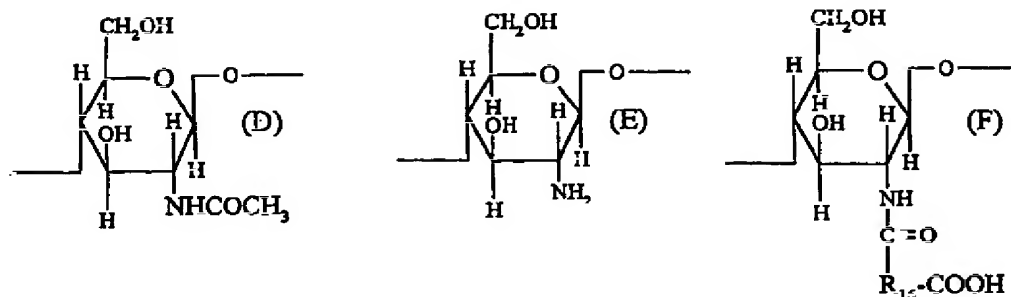
[上式中、 $\text{R}_{11}$ はアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド基のような重合性不飽和基を表し、 $y$ と $z$ は1～3の整数を表し、 $\text{R}_{12}$ と $\text{R}_{13}$ は水素原子、メチル、エチル又はプロピルを表し、 $\text{R}_{14}$ と $\text{R}_{15}$ は水素原子又は $\text{R}_{14}$ と $\text{R}_{15}$ 中の炭素原子の合計が10を越えないようなアルキル基を表す]の双性イオン性単位を含むポリマー。

【0060】このような単位を含むポリマーは、アクリル酸又はメタクリル酸ジメチル又はジエチルアミノエチル又はアクリル酸又はメタクリル酸アルキル、アクリルアミド又はメタクリルアミド又は酢酸ビニルのような非双性イオン性モノマーから誘導される単位をまた含むことができる。例としては、メタクリル酸メチル/メチルメタクリル酸ジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルのコポリマー、例えばサンド社からダイアフォーマー

(DIAFORMER) Z301なる名称で販売されている製品を挙げることができる。

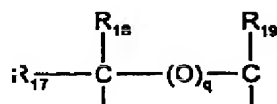
【0061】(5) 次の式：

【化18】



〔上式中、D単位は0～30％の割合で存在し、E単位は5～50％の割合で、F単位は30～90％の割合で存在しており、このF単位において、 $R_{15}$ は次の式：

【化19】



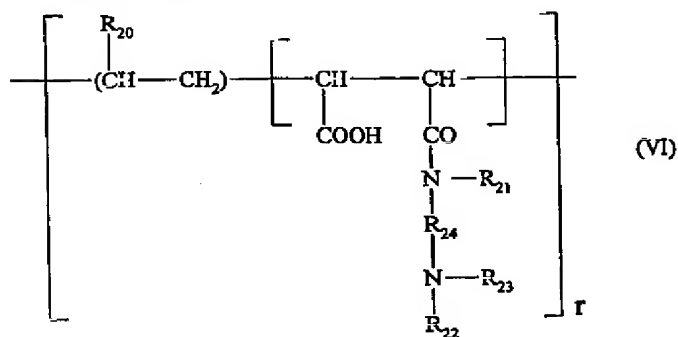
〔ここで、 $q=0$ の場合、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、モノアルキルアミン残基又はジアルキルアミン残基で、一又は複数の窒素原子が介在されていてもよい、及び／又は一又は複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン酸基で置換されてい

てもよいもの、又はアルキル基がアミノ残基を担持するアルキルチオ残基を表し、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ 基の少なくとも1つはこの場合水素原子であり；あるいは $q=1$ の場合、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ はそれぞれ水素原子を表す〕の基を表す〕に相当するモノマー単位を含むキトサンから誘導されたポリマー並びに塩基又は酸とこれらの化合物により形成された塩。

【0062】(6) ジャンデッカー(JAN DEKKER)社から「エバルサン(EVALSAN)」なる名称で販売されているN-カルボキシブチルキトサン又はN-カルボキシメチルキトサンのようなキトサンのN-カルボキシアルキル化から誘導されたポリマー。

【0063】(7) 次の一般式(VI)：

【化20】



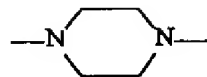
〔上式中、 $R_{20}$ は水素原子、 $CH_3O$ 、 $CH_3CH_2O$ 又はフェニル基を表し、 $R_{21}$ は水素又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを表し、 $R_{22}$ は水素又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを表し、 $R_{23}$ は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルあるいは式： $-R_{24}-N(R_{22})_2$ 〔ここで、 $R_{24}$ は $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ あるいは $-CH_2-CH(CH_3)-$ を表し、 $R_{22}$ は上述の意味を有する〕に相当する基、並びにこれらの基の高次のホモログで6までの炭素原子を含むものを表す〕に相当するポリマーは、例えば仏国特許第1400366号に記載されている。

【0064】(8) a) 次の式：

$-D-X-D-X-D-$  (VII)

〔上式中、Dは基：

【化21】



を示し、Xは符号E又はE'を示し、E又はE'は同一でも異なってもよく、未置換でもヒドロキシル基で置換されていてもよく、さらに酸素、窒素又は硫黄原子、1～3の芳香族環及び／又は複素環を含んでもよい主鎖中に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状の鎖を持つアルキレン基である二価の基を示し；酸素、窒素及び硫黄原子は、エーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン又はアルケニルアミン基、又はヒドロキシル、ベンジルアミン、アミンオキシド、第4級アンモニウム、アミ

ド、イミド、アルコール、エステル及び／又はウレタン基の形態で存在している]の少なくとも1つの単位を含む化合物へのクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムの作用により得られるポリマー；

b) 次の式：



[上式中、Dは基：

【化22】



を示し、Xは符号E又はE'を示し、少なくとも一回はE'を示し；Eは上に示した意味を有し、E'は未置換か一又は複数のヒドロキシル基で置換され、さらに一又は複数の窒素原子を含む主鎖中に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状の鎖を持つアルキレン基である二価の基を示し、窒素原子が、酸素原子が介在していてもよいアルキレンで置換され、一又は複数のカルボキシル官能基又は一又は複数のヒドロキシル官能基を必ず含んでおり、クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応でベタイン化されている]から選択される-D-X-D-X-型両性ポリマー。

【0065】(9) 例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアミンのようなN,N-ジアルキルアミノアルキルアミンでの半アミド化又はN,N-ジアルカノールアミンでの半エステル化により部分的に変性された(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)アルキルビニルエーテル／マレイン酸無水物のコポリマー。これらのコポリマーは、またビニルカプロラクタムのような他のビニルモノマーを含んでいてもよい。

【0066】本発明において特に好ましい両性皮膜形成ポリマーはファミリー(3)のもの、例えばCTFA名がオクチルアクリルアミド／アクリラート／ブチルアミノエチルメタクリラートコポリマー、例えばナショナルスターチ社からアンフォーマー(AMPHOMER)、アンフォーマー(AMHOMER) LV71又はロボクリル(LOVOCRYL) 47の名称で販売されている製品及びファミリー(4)のもの、例えばサンド社からダイアフォーマー(DIAFORMER) Z301なる名称で販売されているメタクリル酸メチル／メタクリル酸ジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルのコポリマーである。

【0067】本発明において使用することができる非イオン性皮膜形成ポリマーは、例えば、

- ビニルピロリドンホモポリマー；
- ビニルピロリドン及び酢酸ビニルコポリマー；
- ポリアルキルオキサゾリン、例えばダウケミカル社からPEOX50000、PEOX200000及びPEOX500000なる名称で提供されているポリエチルオキサゾリン；
- 酢酸ビニルホモポリマー、例えばヘキスト社からアプレタン(APPRETAN) EMなる名称で提供されている製品

又はローンブーラン社からロードバス(RHODOPAS) A012なる名称で提供されている製品；

— アクリル酸エステル及び酢酸ビニルコポリマー、例えばローンブーラン社からロードバスAD310なる名称で提供されている製品、

— 酢酸ビニル及びエチレンコポリマー、例えばヘキスト社からアプレタンTVなる名称で提供されている製品；

— 酢酸ビニル及びマレイン酸エステル、例えばマレイン酸ジブチルのコポリマー

—、例えばヘキスト社からアプレタンMBエキストラなる名称で提供されている製品；

— マレイン酸無水物とポリエチレンのコポリマー；

— アクリル酸アルキルのホモポリマーとメタクリル酸アルキルのホモポリマー、例えばマツモト社からマイクロパールRQ750なる名称で提供されている製品又はBASF社からルハイドラン(LUHYDRAN) A848Sなる名称で提供されている製品；

— 例えばアクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルのコポリマーのようなアクリル酸エステルのコポリマー、

—、例えばロームアンドハース社からプライマル(PRIMAL) AC-261K及びユードラギット(EUDRAGIT) NE30Dなる名称で、BASF社からアクロナール(ACRONAL) 601、ルハイドランLR8833又は8845なる名称で、ヘキスト社からアプレタンN9213又はN9212なる名称で提供されている製品；

— アクリロニトリルと、例えば(メタ)アクリル酸アルキルとブタジエンから選択される非イオン性モノマーのコポリマー；日本ゼオン社からニポール(NIPOL) LX531Bなる名称で提供されている製品又はロームアンドハース社からCJ0601Bなる名称で提供されているもの；

— ポリウレタン類、例えばロームアンドハース社からアクリゾール(ACRYSOL) RM1020及びアクリゾールRM2020、DSMレジン社からの製品ウラフレックス(URAFLEX) XP401UZ、ウラフレックスXP402UZ；

— アクリル酸アルキルとウレタンのコポリマー、例えばナショナルスターチ社からの製品8538-33；

— ポリアミド類、例えばローンブーラン社から提供されているエスタポア(ESTAPOR) L011；

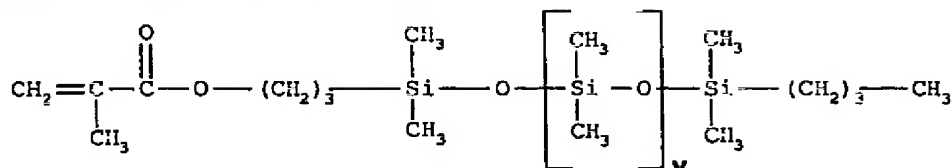
— 化学的に変性されたか未変性の非イオン性グアーガム；から選択される。

【0068】未変性の非イオン性グアーガムは、例えばユニベクタン(UNIPECTINE)社からビドガム(VIDOGUM) GH175なる名称で及びメイホール社からジャガーCなる名称で販売されている製品である。本発明において使用することができる変性された非イオン性グアーガムは、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ヒドロキシアルキル基で変性される。例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエ

チル、ヒドロキシプロピル及びヒドロキシブチル基が挙げられる。

【0069】これらのグアーガムは当該分野においてよく知られており、例えば、プロピレンオキシドのような対応するアルケンオキシドをグアーガムと反応させてヒドロキシプロピル基で変性したグアーガムを得ることができる。このようなヒドロキシアルキル基で変性されていてもよいこのような非イオン性グアーガムは例えばメイホール社からジャガーHP8、ジャガーHP60及びジャガーHP120、ジャガーDC293及びジャガーHP105なる名称で、又はアクアロン(AQUALON)社からガラクタソール(GALACTASOL)4H4FD2なる名称で販売されている。特に明記しない限り、非イオン性ポリマーのアルキル基は1～6の炭素原子を有する。

【0070】本発明において、ポリシロキサン部分と非シリコーン化有機鎖からなる部分を含み、該二つの部分



[上式中、vは5～700の範囲の数；重量％はモノマーの全重量に対して算定されたもの]のシリコーン化マクロマー；からなるモノマー混合物からのフリーラジカル重合から得ることができるコポリマーである。

【0072】グラフトシリコーン化ポリマーの他の例は、特にチオプロピレン型の連結鎖を介して、ポリ(メタ)アクリル酸型とポリ(メタ)アクリル酸アルキル型の混合ポリマー単位がグラフトしたポリジメチルシロキサン(PDMS)及びチオプロピレン型の連結鎖を介して、ポリ(メタ)アクリル酸イソブチル型のポリマー単位がグラフトしたポリジメチルシロキサン(PDMS)である。

【0073】官能化等、又はシリコーン化等がされたポリウレタン類を皮膜形成ポリマーとして使用することもできる。本発明において特に標的とされるポリウレタン類は、本出願人が権利者である欧州特許第0648485号、同第0751162号、同第0637600号、仏国特許第2743297号並びにBASF社の欧州特許第0656021号又は国際公開第94/03510号及びナショナルスターチ社の欧州特許第0619111号に記載されているものである。

【0074】本発明において、固定及び／又はコンディショニングポリマーは、最終組成物の全重量に対して、0.001～20重量％、好ましくは0.01～10重量％、より好ましくは0.1～3重量％とすることができる。

【0075】本発明の組成物は、有利には、組成物の全重量に対して、一般的には約0.1～60重量％、好ましくは3～40重量％、さらに好ましくは5～30重量

の一方がポリマーの主鎖を構成し他方が該主鎖にグラフトしているグラフトシリコーン型の皮膜形成ポリマーをまた使用することができる。これらのポリマーは、例えば欧州特許出願公開第0412704号、同第0412707号、同第0640105号及び国際公開第95/00578号、欧州特許出願公開第0582152号及び国際公開第93/23009号及び米国特許第4693935号、同第4728571号及び同第4972037号に記載されている。これらのポリマーは好ましくはアニオン性又は非イオン性である。

【0071】このようなポリマーは、例えば、

- a) 50～90重量％のアクリル酸tert-ブチル；
- b) 0～40重量％のアクリル酸；
- c) 5～40重量％の次の式：

【化23】

％の量で存在する少なくとも1つの界面活性剤を含有する。この界面活性剤は、アニオン性、両性及び非イオン性界面活性剤、又はそれらの混合物から選択することができる。

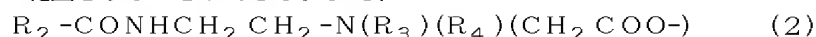
【0076】本発明を実施するのに適した界面活性剤は、特に以下のものである：

(i) アニオン性界面活性剤(類)：本発明において、これらの性質は、実際には臨界的な重要性を持たない。しかし、本発明において、単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面活性剤の例として、特に(非限定的列挙)、次の化合物：アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、アルキルアリーール-ポリエーテルスルファート類、モノグリセリドスルファート類；アルキルスルホナート類、アルキルホスファート類、アルキルアミドスルホナート類、アルキルアリーールスルホナート類、 $\alpha$ -オレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類；アルキルスルホスクシナート類、アルキルエーテルスルホスクシナート類、アルキルアミドスルホスクシナート類；アルキルスルホスクシナート類；アルキルスルホアセタート類；アルキルエーテルホスファート類；アシルサルコシナート類；アシルイセチオナート類及びN-アシルタウラート類で；これら全ての異なる化合物のアルキル又はアシル基は、好ましくは8～24の炭素原子を有し、アリーール基は、好ましくはフェニル又はベンジル基を示すもの、の塩類(特にアルカリ金属、特にナトリウムの塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩又はマグネシウム塩)を挙げることがで

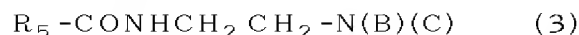


きる。また、更に使用可能なアニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、例えば、オレイン酸、リシノレイン酸、パルミチン酸及びステアリン酸、ヤシ油酸又は水素化ヤシ油酸の塩、及びアルキル基が8～20の炭素原子を有するアシルラクチレート類を挙げることができる。また、弱いアニオン性界面活性剤、例えば、アルキル-D-ガラクトシドウロン酸とそれらの塩、並びにポリオキシアルキレン化( $C_6-C_{24}$ )アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化( $C_6-C_{24}$ )アルキルアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化( $C_6-C_{24}$ )アルキルアミドエーテルカルボン酸及びそれらの塩類、特に2～50のエチレンオキシド基を含有するもの、及びそれらの混合物を使用することもできる。アニオン性界面活性剤の中でも、本発明ではアルキルスルファート及びアルキルエーテルスルファートの塩及びそれらの混合物の使用が好ましい。

【0077】(i i)非イオン性界面活性剤(類)：非イオン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物〔これに関して、特に、ブラッキー・アンド・サン社(グラスゴー及びロンドン)から出版されている、エム・アール・ポーター(M.R. Porter)の「界面活性剤ハンドブック(Handbook of Surfactants)」(1991年、116-178頁)を参照〕であり、本発明において、それらの性質は臨界的な重要性を持たない。しかし、それらは、特に(非限定的列举)、ポリエトキシ化、ポリプロポキシ化又はポリグリセロール化された、例えば8～18の炭素原子を含有する脂肪鎖を有する脂肪酸、アルキルフェノール類、アルファジオール類又はアルコール類から選択することができ、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数が特に2～50の範囲、グリセロール基の数が特に2～30の範囲とすることができる。また、



〔上式中、 $R_2$ は、加水分解されたヤシ油中に存在する酸 $R_2-COOH$ から誘導されるアルキル基、又はヘプチル、ノニル又はウンデシル基を示し、 $R_3$ は、 $\beta$ -ヒドロキシエチル基を示し、 $R_4$ はカルボキシメチル基を示す〕；及び



〔上式中、 $B$ は $-CH_2CH_2OX'$ を示し、 $C$ は $Z=1$ 又は2である $-(CH_2)_Z-Y'$ を示し、 $X'$ は、 $-CH_2CH_2-COOH$ 基又は水素原子を示し、 $Y'$ は、 $-COOH$ 又は $-CH_2-CHOH-SO_3H$ 基を示し、 $R_5$ は、ヤシ油又は加水分解された亜麻仁油中に存在する酸 $R_5-COOH$ のアルキル基、アルキル基、特に $C_7$ 、 $C_9$ 、 $C_{11}$ 又は $C_{13}$ アルキル基、 $C_{17}$ アルキル基及びそのイソ形又は不飽和 $C_{17}$ 基を示す〕；の構造を有し、米国特許第2528378号及び同第2781354号に記載され、ミラノールの名称で販売されている製品を挙げることができる。

【0079】これらの化合物は、ココアンホ二酢酸二ナ

エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのコポリマー、脂肪アルコールとエチレン及びプロピレンオキシドの縮合物；好ましくは2～30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミド類、平均1～5、特に1.5～4のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪アミド類；好ましくは2～30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミン類；2～30モルのエチレンオキシドを有するオキシエチレン化されたソルビタンの脂肪酸エステル類、スクロースの脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル類、アルキルポリグリコシド類、N-アルキルグルカミン誘導体、アミノオキシド類、例えば( $C_{10}-C_{14}$ )アルキルアミノオキシド類又はN-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド類を挙げることができる。アルキルポリグリコシド類が、本発明の範囲内において、特に適切な非イオン性界面活性剤を構成することを特筆しておく。

【0078】(i i i)両性界面活性剤(類)：両性界面活性剤は、その性質が本発明において臨界的な重要性を持たないが、特に(非限定的列举)、脂肪族基が8～22の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の鎖であり、少なくとも1つの水可溶化アニオン性基(例えば、カルボキシレート、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート)を含有する、脂肪族の第2級又は第3級アミンの誘導体であってよく；さらに、( $C_8-C_{20}$ )アルキルベタイン類、スルホベタイン類、( $C_8-C_{20}$ )アルキルアミド( $C_1-C_6$ )アルキルベタイン類又は( $C_8-C_{20}$ )アルキルアミド( $C_1-C_6$ )アルキルスルホベタイン類を挙げることができる。アミン誘導体としては、次の式：

トリウム(Disodium Cocoamphodiacetate)、ラウロアンホ二酢酸二ナトリウム(Disodium Lauroamphodiacetate)、カプリルアンホ二酢酸二ナトリウム(Disodium Caprylamphodiacetate)、カプリロアンホ二酢酸二ナトリウム(Disodium Capryloamphodiacetate)、ココアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(Disodium Cocoamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(Disodium Lauroamphodipropionate)、カプリルアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(Disodium Caprylamphodipropionate)、カプリロアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(Disodium Capryloamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸、ココアンホ二プロピオン酸の名称で、CTFA辞典、第5版、1993年に分類されている。例えば、ローン・プーラン(RHONE-POULENC)社からミラノールC2M濃縮物の商品名で市販されているココアンホジアセタートを挙げることができる。

【0080】本発明の組成物においては、界面活性剤の混合物、特にアニオン性界面活性剤の混合物、及びアニ

オン性界面活性剤と両性又は非イオン性界面活性剤との混合物が好ましく使用される。特に好ましい混合物は、少なくとも1つのアニオン性界面活性剤と少なくとも1つの両性界面活性剤からなる混合物である。使用される更なるアニオン性界面活性剤は、好ましくは、2, 2m o 1のエチレンオキシドを含むオキシエチレン化されたナトリウム、トリエタノールアミン又はアンモニウムの( $C_{12}-C_{14}$ )アルキルエーテルスルファート、ナトリウム、トリエタノールアミン又はアンモニウムの( $C_{12}-C_{14}$ )アルキルスルファート、ココイルイセチオン酸ナトリウム及び( $C_{14}-C_{16}$ )- $\alpha$ オレフィンスルホン酸ナトリウム、及び;

- 両性界面活性剤、例えば、特に、38%の活性物質を含有する水溶液として「ミラノールC2M CON C」の商品名で、又は「ミラノールC32」の名称で、ローン・プーラン社から市販されているココアンホ二プロピオン酸二ナトリウム又はココアンホ二プロピオン酸ナトリウムと呼ばれているアミン誘導体か;
- 又は双性イオン型の両性界面活性剤、例えばアルキルベタイン類、特に、ヘンケル(Henkel)社から、32%の活性物質を含有する水溶液として「デハイトン(Dehyton)AB30」の名称で市販されているココベタイン、とのそれらの混合物から選択される。

【0081】さらに、本発明の組成物は、増粘剤、香料、真珠光沢剤、防腐剤、シリコーン化等がされているサンスクリーン剤、ビタミン類、ロウ類、セラミド型化合物、本発明のもの以外のポリマー、タンパク質、タンパク質加水分解物、直鎖状又は分枝状の $C_{16}-C_{40}$ 鎖脂肪酸、例えば18-メチルエイコサン酸、脂肪酸エステル類、脂肪アルコール類、ヒドロキシ酸、ビタミン類、パンテノール、カチオン性界面活性剤、鉱物性、植物性、動物性又は合成油及び本発明の組成物の特性に悪影響を与えず、化粧品の分野で従来から使用されている任意の他の添加剤から選択される、少なくとも1つの添加剤をさらに含有することができる。これらの添加剤は、組成物の全重量に対して0~20重量%の範囲の割合で、本発明の組成物に存在する。各々の添加剤の厳密な量は、その種類及び機能に応じて、当業者により容易に決定される。

【0082】本発明の組成物は、より詳細には、ケラチン物質、例えば毛髪、皮膚、睫毛、眉毛、爪、唇又は頭皮、より詳細には毛髪を、洗浄又はトリートメントするために使用することができる。特に、本発明の組成物は、シャンプー、シャワーゲル及び泡立て剤のような洗浄用組成物である。本発明のこの実施態様では、組成物は一般的に水性の洗浄基剤を含有する。

【0083】洗浄基剤を構成する界面活性剤は、上述のアニオン性、両性、非イオン性及びカチオン性界面活性

剤から、単独又は混合物として、等しく選択することができる。洗浄基剤の量と質は、満足できる発泡及び/又は洗浄力を最終組成物に付与するのに十分なものである。しかして、本発明の組成物において、洗浄基剤は、最終組成物の全重量に対して、4~50重量%、好ましくは6~35重量%、さらに好ましくは8~25重量%である。

【0084】本発明の主題は、また上述した化粧品組成物をケラチン物質に適用し、場合によっては続いて水によるすすぎを行うことからなることを特徴とする、皮膚又は毛髪等のケラチン物質のトリートメント方法にある。よって、本発明のこの方法により、ヘアスタイルの保持、皮膚、毛髪又は任意の他のケラチン物質のトリートメント、手入れ又は洗浄、又はメイクアップ除去が可能になる。

【0085】また本発明の組成物は、すすがれる又はそのまま残る毛髪のコンドিশョナー、毛髪のパーマメントウェーブ処理、毛髪のストレート化、染色又は脱色用の組成物の形態、又はパーマメントウェーブ又はストレート化施術の2つの工程の間に交互に、又は毛髪の染色、脱色、パーマメントウェーブ処理又はストレート化の前後に適用されてすすがれる組成物の形態にすることもできる。さらに本発明の組成物は、皮膚に対するクレンジング組成物の形態、特に浴用又はシャワー溶液もしくはゲルあるいはメイクアップ除去製品の形態で提供することもできる。

【0086】本発明の組成物は、また皮膚及び/又は毛髪のケア用の水性又は水性-アルコール性ローションの形態で提供することができる。本発明の化粧品組成物は、ゲル、ミルク、クリーム、エマルジョン、増粘ローション又はムースの形態にすることができ、皮膚、爪、睫毛、唇、特に毛髪に使用することができる。組成物は様々な形態に包装することができ、特に組成物を気化した形又は泡の形で適用することを可能にするために、ベーパーライザー、ポンプ式ディスペンサー又はエアロゾル容器に収容することができる。このような包装形態は、例えば、毛髪を処理するためのスプレー、ラッカー又はフォームを得ることが望まれる場合に好適である。

【0087】

【実施例】以下の又は上述の説明中で、パーセンテージ表記は重量に基づくものである。本発明を次の実施例によりさらに詳しく例証するが、これら実施例は発明を記載した実施態様に限定するものであると考えてはいけな。実施例において、AMは活性物質を意味する。実施例においては、商品名はそれぞれに示した物質を示す。

実施例1  
次の組成を有するシャンプーを調製した。

【表1】

ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(2.2EO)	8 g 活性物質
N-ココイルアミドエチル-N-エトキシカルボキシ メチルグリシン酸ナトリウム(ローディア・シミ ーのミラノール C2M・CONC・NP)	4 g 活性物質
メタクリル酸/アクリル酸/アクリル酸エチル/メタ クリル酸メチルコポリマーの活性物質 25%含有 水性分散液(アメルコール(AMERCHOL)のアメ ルホールド(AMERHOLD)DR25)	0.5 g 活性物質
メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウ ムクロリド,アクリル酸,メタクリル酸ステアリル のターポリマー(49/49/2 モル%)	1 g 活性物質
防腐剤	適量
pH調節	7
水	全体を100gにする量

本発明に係るシャンプーで洗浄した毛髪はソフトで、艶  
があり、容易に整髪することができた。

次の組成を有するシャンプーを調製した。

【表2】

【0088】実施例2.

N-ココイルアミドエチル-N-エトキシカルボキシ メチルグリシン酸ナトリウム(ローディア・シミ ーのミラノール C2M・CONC・NP)	8 g 活性物質
4.5 モルのエチレンオキシドを含むラウリルエー テルカルボン酸ナトリウム(花王のアキポソフト (AKYPOSOF)45NV)	5 g 活性物質
AMP で中和した活性物質30%を含有するポリ ウレタン-1 (INCI 名)水性アルコール溶液(BASF のルビセット(LUVISET)PUR)	1.2 g 活性物質
メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウ ムクロリド,アクリル酸,メタクリル酸ステアリル のターポリマー(49/49/2 モル%)	0.5 g 活性物質
塩化ナトリウム	2 g
防腐剤	適量
pH調節(クエン酸又は水酸化ナトリウム)	7
水	全体を100gにする量

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

C 0 8 F 220/12

C 0 8 F 220/12

220/34

220/34

220/54

220/54

220/60

220/60

C 0 8 L 33/14

C 0 8 L 33/14

33/24

33/24

101/00

101/00